

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-330281  
(P2000-330281A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/038	5 0 5	G 0 3 F 7/038	5 0 5 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-144369

(22) 出願日 平成11年5月25日 (1999. 5. 25)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 眞子 祥子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100071272

弁理士 後藤 祥介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板用パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 nmオーダーのパターンラフネスの生成を十分に抑制できて素子特性の顕著な向上に寄与し得る基板用パターン形成方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の方法は、基板上にp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンに代表されるカリックス〔7〕アレーン化合物を主成分とする薄膜を形成する薄膜形成工程と、薄膜の所望領域に電子線等の高エネルギー線を照射して薄膜に潜像を形成する潜像形成工程と、潜像が形成された薄膜に対して潜像が形成された領域以外の領域を選択的に現像液に溶解させてパターンを形成するパターン形成工程とから選ばれる少なくとも1つの工程を含むものである。p-メチルカリックス〔7〕アレーンは分子の大きさが1nm程度であり、しかも分子の対称性が低いため、100nm以下の微細パターン形成時に生成されるパターンラフネスを極めて低いレベルまで低減することが可能となる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にカリックス〔7〕アレーン化合物を主成分とする薄膜を形成する薄膜形成工程と、前記薄膜の所望領域に高エネルギー線を照射して該薄膜に潜像を形成する潜像形成工程と、前記潜像が形成された薄膜に対して該潜像が形成された領域以外の領域を選択的に現像液に溶解させてパターンを形成するパターン形成工程とから選ばれる少なくとも1つの工程を含むことを特徴とする基板用パターン形成方法。

【請求項2】 請求項1記載の基板用パターン形成方法において、前記潜像形成工程で使用する前記高エネルギー線は電子線であることを特徴とする基板用パターン形成方法。

【請求項3】 請求項1記載の基板用パターン形成方法において、前記潜像形成工程で使用する前記高エネルギー線はX線であることを特徴とする基板用パターン形成方法。

【請求項4】 請求項1記載の基板用パターン形成方法において、前記潜像形成工程で使用する前記高エネルギー線はイオンビームであることを特徴とする基板用パターン形成方法。

【請求項5】 請求項1～4の何れか一つに記載の基板用パターン形成方法において、前記薄膜形成工程で使用する前記カリックス〔7〕アレーン化合物はp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンであることを特徴とする基板用パターン形成方法。

【請求項6】 p-メチルヘプタカリックス〔7〕アレーンを90重量%以上含有して成ることを特徴とするカリックスアレーン系ネガ型レジストパターン材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として半導体集積回路、量子機能素子等を製造する際に適用されると共に、基板上に微細なパターンを形成するための基板用パターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体集積回路や量子機能素子の製造に際しては、基板上に微細なパターンを形成するための基板用パターン形成方法として、一般的に高エネルギー線を利用したリソグラフィによる微細加工技術を採用している。

【0003】この微細加工技術においては、基板上に形成した感光性材料薄膜に対して高エネルギー線を照射することで潜像を形成し、これを現像することで基板上に微細パターンを形成している。感光性材料としては、高エネルギー線を照射された部位が現像時に溶解して未照射部位がパターンとなるポジ型のものと、高エネルギー線が照射されない部位が現像処理で溶解して照射部位がパターンとなるネガ型のものとがある。

【0004】通常、昨今の微細化が進んだ半導体集積回

(2)

特開2000-330281

2

路や微細構造を有する量子機能素子を製造する場合、ポジ型感光性材料やネガ型感光性材料の選択はスルーブットを考慮して行われる。即ち、ポジ型かネガ型かの選択は、高エネルギー線の照射時間が少なくなることを留意してなされるが、何れにしても微細パターン形成には感光性材料の選択が重要な要素となっている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述した半導体集積回路や量子機能素子の製造に適用される基板用パターン形成方法の場合、微細パターン形成で要求される寸法が益々微細化されるに伴い、感光性材料に対する様々な問題点が顕在化している。

【0006】具体的に言えば、ネガ型感光性材料の場合、従来のノボラック系高分子ポリマーに電子線を照射して現像処理することで微細パターンを形成すると、文献〔吉村等、アプライド・フィジクス・レターズ (Applied Physics Letters) 第63巻第734頁、1993年〕により明らかにされているように、パターンサイズを100nm以下まで微細化すれば10nm幅程のパターンラフネスを生じてしまうという問題がある。これは、パターン形成の微細化が進むことにより、パターンサイズが感光性材料を構成する高分子の大きさに近づいたことに起因すると考えられている。パターンラフネスは、半導体素子形成時にパターン寸法の揺らぎの原因になり、これが素子特性のばらつきや劣化を引き起こす要因となっている。

【0007】こうした微細パターン形成におけるパターンラフネス生成の問題を解決する方法として、文献〔藤田ら、アプライド・フィジクス・レターズ (Applied Physics Letters) 第68巻9号第1297頁、1996年〕によれば、感光性材料の分子サイズを小さくすることが有効であり、一例として分子サイズが1nm程度と非常に小さな分子であるカリックスアレーン化合物を感光性材料として用いることが報告されている。このカリックスアレーン化合物は、複数の芳香環がメチレン架橋を介して環状構造を形成するメタシクロファン的一种であり、一般的にはフェノール類とホルマリンとの縮合反応により得られる環状のフェノール樹脂が良く知られている。又、同様にカリックスアレーン化合物を用いた例として、特公平7-23340号公報には、p-メチルカリックスアレーンのアセチル化合物、具体的にはp-メチルカリックス〔6〕アレーンのアセチル化合物を感光性材料としてパターン形成する旨が記載されている。

【0008】ところが、p-メチルカリックス〔6〕アレーンのアセチル化合物を感光性材料（レジストパターン材料）として使用した微細パターン形成では、nmオーダーのパターンラフネス生成を十分に抑制できないため、結果としてこうした場合には素子特性のばらつきや劣化を十分に防止できず、素子特性の向上に影響を及ぼさな

50

いという問題がある。

【0009】本発明は、このような問題を解決すべくなされたもので、その技術的課題は、nmオーダのパターンラフネスの生成を十分に抑制できて素子特性の顕著な向上に寄与し得る基板用パターン形成方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基板上にカリックス〔7〕アレーン化合物を主成分とする薄膜を形成する薄膜形成工程と、薄膜の所望領域に高エネルギー線を照射して該薄膜に潜像を形成する潜像形成工程と、潜像が形成された薄膜に対して該潜像が形成された領域以外の領域を選択的に現像液に溶解させてパターンを形成するパターン形成工程とから選ばれる少なくとも1つの工程を含む基板用パターン形成方法が得られる。

【0011】この基板用パターン形成方法において、潜像形成工程で使用する高エネルギー線を、電子線、X線、イオンビームの何れか一つとすることは好ましい。

【0012】又、本発明によれば、上記何れか一つの基板用パターン形成方法において、薄膜形成工程で使用するカリックス〔7〕アレーン化合物はp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンである基板用パターン形成方法が得られる。

【0013】更に、本発明によれば、p-メチルヘプタカリックス〔7〕アレーンを90重量%以上含有して成るカリックスアレーン系ネガ型レジストパターン材料が得られる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げ、本発明の基板用パターン形成方法について、図面を参照して詳細に説明する。

【0015】最初に、本発明の基板用パターン形成方法の技術的背景及び概要を簡単に説明する。本発明者等は、パターンラフネスの高度な低減を目的として、先ず上述した特公平7-23340号公報に開示されている種々のカリックスアレーン化合物の性状を調べるために分析を行った。その結果、通常の方法で得られるp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンは、環サイズの異なる複数種類のカリックスアレーン化合物の混合物であるという知見を得た。そして、単一環サイズのp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンを高純度で得る方法を特願平10-360223号で見出し、この方法で得られた純度90重量%以上からなるp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンを用いてパターンラフネス生成の度合いについて鋭意研究した結果、カリックス〔7〕アレーン化合物を感光性材料として使用して微細パターンを形成すると、分子サイズのみならず、感光性材料分子の対称性がパターンラフネス生成の低減に有効であることを見出した。

【0016】そこで、本発明の基板用パターン形成方法

の基本的な技術的要旨は、基板上にカリックス〔7〕アレーン化合物を主成分とする薄膜を形成する薄膜形成工程と、薄膜の所望領域に高エネルギー線を照射して薄膜に潜像を形成する潜像形成工程と、潜像が形成された薄膜に対して潜像が形成された領域以外の領域を選択的に現像液に溶解させてパターンを形成するパターン形成工程とから選ばれる少なくとも1つの工程を含むものである。又、この基板用パターン形成方法の他の技術的要旨は、潜像形成工程で使用する高エネルギー線を電子線、X線、イオンビームの何れか一つとするものである。更に、この基板用パターン形成方法の別な技術的要旨は、薄膜を形成するカリックス〔7〕アレーン化合物をp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンとするものである。加えて、本発明のそれ以外の技術的要旨は、p-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンを90重量%以上含有するカリックスアレーン系ネガ型レジストパターン材料を使用するものである。

【0017】こうした基板用パターン形成方法に従って、カリックス〔7〕アレーン化合物を感光性材料（レジストパターン材料）として使用して微細パターンを形成すると、100nm以下の微細パターンを形成したときに生成されるパターンラフネスを例えば1~2nm程度という極めて低いレベルまで低減することが可能となる。p-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンのような7個の芳香環から環が構成されるカリックス〔7〕アレーン化合物は、その分子の大きさが1nm程度であるばかりでなく、その環を構成する芳香族環の数（環サイズ）が7であるため、分子の対称性が低く、比較的低融点であることが特色となっている。このため、これらのカリックス〔7〕アレーン化合物を感光性材料として用いた場合には、薄膜形成時や露光時に微結晶化し難く、形成される微細パターンのラフネスが低減されるという格別な効果が発現するものと考えられる。又、この微細パターンのラフネス低減を計るためには、薄膜を形成するときに使用するカリックスアレーン系ネガ型レジストパターン材料としてp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンを90重量%以上含むようにすることが好ましい。

【0018】本発明で感光性材料として使用するカリックス〔7〕アレーン化合物は、電子線やX線のような高エネルギー線を照射すると高分子化し、未照射部と比較して難溶となるため、パターン形成の際にはネガ型レジストパターン材料として機能する。このようなカリックス〔7〕アレーン化合物としては、フェノール類とホルマリンとを塩基存在下縮合させることにより得られた7個の芳香環からなる環状フェノール樹脂及びこれを機能化することにより得られた化合物を挙げることができる。

【0019】これらのカリックス〔7〕アレーン類の構造は、文献〔「カリックスアレーンズ（Calixar

enes)」C. D. グッチェ編、ロイヤル・ソサイエティ・オブ・ケミストリイ (Royal Society of Chemistry)、1989年] や、文献[「カリックスアレーン (Calixarenes)」J. ヴィションら編、クルーワー・アカデミック・パブリッシャーズ (Kluwer Academic Publishers)、1991年] 等の製本、並びにペーマーの総説 [アングバンテ・ケミー・インターナショナル・エディション・イン・イングランド (Angewandte Chemi International Edition in England) 34巻、p713、1995年] 等に記載されている。

又、機能化手法についてもこれらの文献に記載されている方法を採用することができる。ここで機能化とは、環状フェノール樹脂のフェノール性水酸基部位及び芳香環部位の片方又は双方の部位を分子修飾することにより、置換基の種類を変えることを意味する。一般に、機能化されたカリックスアレーン化合物は、溶媒に対する溶解性が高く、後述するような方法による薄膜化が容易であるため、機能化されたカリックス [7] アレーン化合物を用いるのが好適となる。

【0020】カリックス [7] アレーン化合物の機能化方法は、特に限定されるものでなく、例えばフェノール性水酸基の分子修飾を行う場合には、一般的にフェノール性水酸基の水酸基の機能化に用いられている手法を適用することができる。即ち、酸クロリド又は酸無水物を用いたアセチル化、ウィリアムソン合成法によるアルキル化等を用いることができるし、芳香環部位の修飾には、p-位が未置換（即ち、水素原子）のカリックス [7] アレーン類に所謂求電子置換反応によるニトロ化及びスルホン化、フリース転位反応によるアシル化、クライゼン転位反応によるアリル化、マンニヒ反応によるアミノメチル化、クロロメチル化等の一般的に芳香環を機能化する手法等を用いることが可能である。又、これらの反応後に得られた置換基を更に分子修飾することにより、更なる機能化を計ることも可能である。

【0021】尚、上述した文献に記載されている方法により得られるカリックスアレーン化合物は、一般に環サイズの異なる複数のカリックスアレーン化合物の混合物であるが、環サイズの違いによる溶媒に対する溶解性の差を利用して分別晶出や晶析を繰り返すことにより、或いはカラムクロマトグラフィー等により分離することができる。又、p-メチルカリックス [7] アレーンのフェノール性水酸基をアセチル化したp-メチルヘプタアセトキシカリックス [7] アレーンについては、特願平10-360223号に記載されているように、p-メチルヘプタアセトキシカリックス [7] アレーンやp-メチルヘプタアセトキシカリックス [6] アレーン等の混合物をアセトンに溶解した後、p-メチルヘキサアセトキシカリックス [6] アレーンを主成分とする固体相

を析出させ、次いで析出した固体相を分離した後にアセトンを除去し、得られた残さをジエチルエーテル等の溶解度パラメータが14~16 (MPa<sup>1/2</sup>) である溶媒に溶解させた後、得られた溶液からp-メチルヘプタアセトキシカリックス [7] アレーンを主成分とする固体相を析出させ、この固体相を目的物として溶液から分離・回収することにより、高純度のp-メチルヘプタアセトキシカリックス [7] アレーンを得ることができる。

【0022】本発明で使用するカリックス [7] アレーン化合物は、特に限定されないが、その合成方法が既に確立しているという観点から、p-メチルフェノールとホルマリンとを塩基存在下で縮合させることにより得られる環状のフェノール樹脂を用いるのが好適である。特に、p-メチルヘプタアセトキシカリックス [7] アレーンは、溶媒への溶解性も高く、その製造においても生成収率が高いばかりでなく、上述したような方法により容易に高純度品を得ることができるため、特に好適である。

【0023】以下は、本発明のパターン形成方法における各工程について順を追って詳細に説明する。

【0024】先ず、薄膜形成工程では、カリックス [7] アレーン化合物を主成分とする薄膜を基板上に形成する。ここでの薄膜の形成は、カリックス [7] アレーン化合物を主成分とするカリックスアレーン系ネガ型レジストパターン材料の溶液を用いて、例えばシリコン基板等の基板上にスピコート等で溶液を塗布した後、必要に応じて加熱しながら溶媒を乾燥することで実施することができる。ここで使用する基板は、所望のデバイスに依るもので、シリコン基板の他、ガリウム砒素基板、インジウム燐基板、等を使用する場合を例示することができるので、基板の種類については特に限定されない。

【0025】又、薄膜形成工程で使用するカリックス [7] アレーン化合物を主成分とするカリックスアレーン系ネガ型レジストパターン材料としては、カリックス [7] アレーン化合物を主成分としてネガ型レジストパターン材料として作用するものを制限なく使用できる。例えば、カリックス [7] アレーン化合物、又はこの化合物と他のネガ型レジストパターン材料との混合物等が使用できる。因みに、カリックス [7] アレーン化合物と混合可能な他のネガ型レジストパターン材料としては、カリックス [6] アレーン等の環サイズが7以外のカリックス [7] アレーン化合物等を使用できる。このとき、ネガ型レジストパターン材料全体に占めるカリックス [7] アレーン化合物の含有率（割合）は、パターンラフネス生成の低さの観点から90重量%以上であることが好ましい。p-メチルヘプタアセトキシカリックス [7] アレーンを90重量%以上含有するカリックスアレーン系ネガ型レジストパターン材料を使用するのは最も好ましい態様である。

7

【0026】更に、ネガ型レジストパターン材料の溶液を調製するのに使用する溶媒は、カリックス〔7〕アレーン化合物を主成分とするカリックスアレーン系ネガ型レジストパターン材料を溶解する有機溶媒であれば特に限定されず、例えばベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族系溶媒、クロルベンゼン及びジクロロベンゼン等の塩素化芳香族系溶媒、クロロホルム等の塩素化脂肪族炭化水素等を挙げることができる。これら有機溶媒は、目的に合わせて適宜選択することが好ましい。薄膜形成の目的には揮発性が高過ぎないことが好ましく、例えば沸点が100℃前後の溶媒を選択して使用することができる。又、必要に応じて溶媒を混合しても良い。

【0027】加えて、ネガ型レジストパターン材料の溶液中に含まれるネガ型レジストパターン材料の濃度は、得られる薄膜の厚さや操作性を考慮して適宜調節すれば良いが、一般的には0.5～5.0重量%程度である。

【0028】次に、潜像形成工程では、例えば薄膜形成工程のように、基板上に形成されたカリックス〔7〕アレーン化合物を主成分とする薄膜の所望の領域に高エネルギー線を照射して薄膜に潜像を形成する。ここでの潜像とは、感光性材料に露光したときに感光性材料に引き起こされる変化であって、現像等の処理を行うことにより発現するようになる像である。例えばカリックス〔7〕アレーンのようなネガ型レジストパターン材料を用いた場合、高エネルギー線の照射によって高分子化し、未照射部位と比較して溶媒が困難になった部位が形成する像を示す。

【0029】ここで使用する高エネルギー線としては、エネルギー照射により薄膜に潜像を形成させることが可能な線源であれば何ら制限無く適用できるが、例示すれば上述したような電子線、X線、イオンビームを挙げることができる。

【0030】更に、パターン形成工程では、薄膜形成工程のように、基板上に形成され、且つその所望の領域に潜像が形成されたカリックス〔7〕アレーン化合物を主成分とする薄膜に対し、この薄膜が形成された領域以外の領域を選択的に現像液に溶解させてパターンを形成する。

【0031】ここで用いる現像液としては薄膜の潜像以外の領域（薄膜形成工程では薄膜の未露光部に相当する）を選択的に溶解除去できるものであれば制限無く適用することができる。例えばベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族系溶媒、クロルベンゼン及びジクロロベンゼン等の塩素化芳香族系溶媒、クロロホルム等の塩素化脂肪族炭化水素、水酸化テトラメチルアンモニウム等の水系溶媒を挙げることができる。これら溶媒は、使用する感光性材料の種類や露光条件等に応じて適宜選択することが望ましい。

【0032】要するに、本発明の基板用パターン形成方法の技術的要旨は、上述した薄膜形成工程、潜像形成工

(5)

特開2000-330281

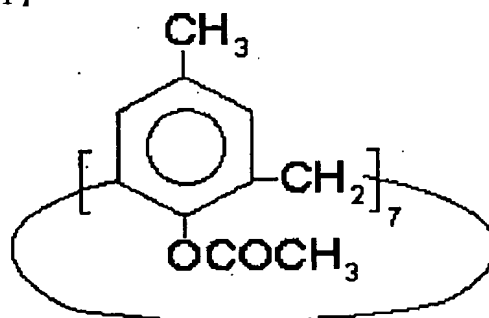
8

程、及びパターン形成工程から選ばれる少なくとも1つの工程を含んでいれば良く、又パターン形成方法自体は必要に応じてこれら工程以外の工程を導入しても実施することができる。

【0033】そこで、具体的な実施形態を示すと、p-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンの合成例として、Ostaszewski等により報告されている文献〔ポリッシュ・ジャーナル・オブ・ケミストリー（Polish Journal of Chemistry）71巻、p1053、1997年〕の方法に準じて下記の化1に示される化学構造式のものを得る場合が挙げられる。

【0034】

【化1】



ここでは、まず三ツロフラスコにキシレン溶媒を500 ml 添加し、溶媒温度を30℃に加熱した。この三ツロフラスコにp-クレゾール50 g、パラホルムアルデヒド30.6 g、及び45 mlの水に水酸化カリウム18.3 gを溶解した溶液を添加して反応を開始した。反応開始後、125℃まで昇温し、更にその温度で4時間加熱を続けた後に放冷した。反応溶液内に析出した固形分をろ別した後、固形物をイオン交換水、続いてエタノール洗浄し、真空乾燥を行って粗生成物48 gを得た。得られた粗生成物をそのままアセチル化反応に用いた。アセチル化反応は粗生成物1 gにつき無水酢酸1.1 g、及びピリジン10 mlを加え室温で12時間攪拌した。アセチル化反応後、得られた反応混合物を希塩酸中にあけ、得られた沈殿物をろ別、洗浄した。回収された沈殿物を真空乾燥し、アセチル置換体の混合物を62 gを得た。アセチル置換体の混合物をHPLC及びGPC分析した結果から、アセチル置換体の混合物における各化合物の含有率は以下の通りであった。即ち、p-メチルヘキサアセトキシカリックス〔6〕アレーンは21重量%、p-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンは60重量%、p-メチルオクタアセトキシカリックス〔8〕アレーンは11重量%、高分子成分は8重量%であった。

【0035】次に、微細パターンの現像後の残さの影響を除去するために、合成物から不純物を除去するための工程を実行した。先ず上述した生成混合物10 gをアセ

トン10mlに加えて室温で攪拌し、生成混合物を溶解させた。2時間後に溶液相を析出してきた固相と分離し、更に真空乾燥を行って6.9gの残さを回収した。得られた残さにジエチルエーテル50mlを添加して室温で3時間攪拌を行った。その後、得られた固体相をろ別し、続いて乾燥して4.5gの固体を回収した。この固体を分析したところ、p-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンが92重量%含まれていることが判った。不純物成分は、p-メチルヘキサアセトキシカリックス〔6〕アレーン、p-メチルオクタアセトキシカリックス〔8〕アレーンがそれぞれ約1重量%ずつ、その他に高分子成分が数重量%であった。

【0036】更に、アセチル置換体の混合物をカラムクロマトグラフィー（シリカ、展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン）を用いて精製することにより、p-メチルヘキサアセトキシカリックス〔6〕アレーン及びp-メチルオクタアセトキシカリックス〔8〕アレーンを93重量%、95重量%の純度で得た。

【0037】このようにして得られた純度の高いカリックスアレーン化合物の融点を測定したところ、p-メチルヘキサアセトキシカリックス〔6〕アレーンに関しては352℃、p-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンに関しては265℃、p-メチルオクタアセトキシカリックス〔8〕アレーンに関しては357℃であることが判った。

【0038】そこで、こうした合成例により得られたp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンを用い、以下に説明する薄膜形成工程を実施して薄膜を形成した。即ち、先ずp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンをクロロベンゼンに1.5重量%溶解させた。溶解性を上げるためにはマグネティックスターラによる攪拌が効果的である。作製した溶液は0.2ミクロンメッシュのフィルタでろ過し、レジスト溶液とした。次に、このレジスト溶液を清浄なシリコン基板上に回転塗布した。回転塗布は標準的には4000rpmで行った。

【0039】このような薄膜形成工程の結果、シリコン基板上に厚さ40nmの均一な塗布薄膜が得られた。塗布薄膜中の分子の応力成分を除去するために、通常は100～200℃程度の熱処理を一定時間行う。熱処理温度は溶媒が蒸発可能な温度から感光性分子が分解しない温度であれば良い。ここでは、170℃でその熱処理を施した。

【0040】次に、以下に説明する潜像形成工程を実施して高エネルギー線の照射により潜像を形成した。即ち、先ず高エネルギー線には電子線を使用し、電子線発生装置としては電子ビーム露光装置〔日本電子（株）製JEOLE-JBX5FE〕を用いるものとし、50kV加速の電子線の露光量を種々変化させてシリコン基板上の塗布薄膜に照射した。

【0041】更に、以下に説明するパターン形成工程を実施してシリコン基板上に微細パターンを形成した。即ち、ここでは電子線を照射した塗布薄膜が形成されているシリコン基板自体をキシレンに30秒浸すことで現像処理を行い、更にキシレンを乾燥させてシリコン基板上に微細パターンを形成した。

【0042】図1は、このような本発明の基板用パターン形成方法の一実施例に係るp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンを用いて形成した微細パターンの走査型電子顕微鏡像を例示したものである。この走査型電子顕微鏡像からは、生成されたパターンラフネスは1～2nm程度であり、ほぼ分子サイズと同程度に低減されていることが判った。

【0043】比較として、下記の化2に示される化学構造式のp-メチルヘキサアセトキシカリックス〔6〕アレーンを用いて具体的な実施形態の場合と同様の処理方法を実施して微細パターンを形成した。

【0044】

【化2】

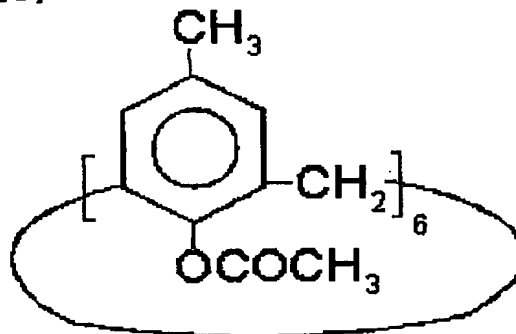


図2は、本発明の基板用パターン形成方法の比較例に係るp-メチルヘキサアセトキシカリックス〔6〕アレーンを用いて形成した微細パターンの走査型電子顕微鏡像を例示したものである。この走査型電子顕微鏡像からは、生成されたパターンラフネスは最大で約5nmであることが判った。

【0045】又、合成例で得られた不純物除去処理を行っていない、p-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンが60重量%、p-メチルヘキサアセトキシカリックス〔6〕アレーンが21重量%、p-メチルオクタアセトキシカリックス〔8〕アレーンが11重量%、高分子成分が8重量%の組成の混合物を感光性材料として使用し、実施例と同様にして微細パターンを形成したところ、生成されたパターンラフネスは約5nm程度であることが判った。

【0046】このように、カリックス〔7〕アレーン化合物であるp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンを使用することにより、微細パターン形成時に生成されるパターンラフネスが顕著に低減されることが実証された。

【0047】尚、具体的な実施形態では、感光性分子に

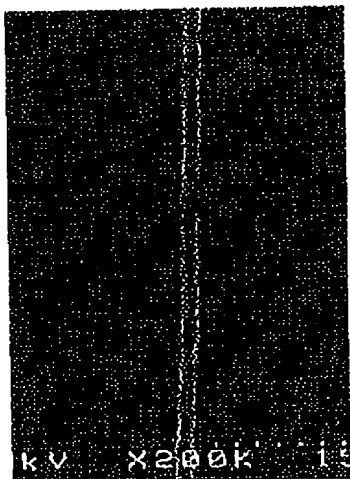
11

照射する高エネルギー線として電子線を使用した場合を説明したが、高エネルギー線としては他にもシンクロトロン放射光を利用したX線、或いは集束イオンビーム装置を利用したGaイオンやBeイオン等のイオンビームも使用することが可能であるので、本発明の基板用パターン形成方法は、上述した具体的な実施形態に限定されない。

## 【0048】

【発明の効果】以上に述べた通り、本発明の基板用パターン形成方法によれば、分子の大きさが1nm程度で分子の対称性が低いカリックス〔7〕アレーン化合物を感光性材料（レジストパターン材料）として使用しているため、微細パターンの形成を100nm以下として行ったときに生成されるパターンラフネスを1～2nm程度という極めて低いレベルまで低減することが可能となり、素子特性の顕著な向上に寄与し得るようになる。特

【図1】



(7)

特開2000-330281

12

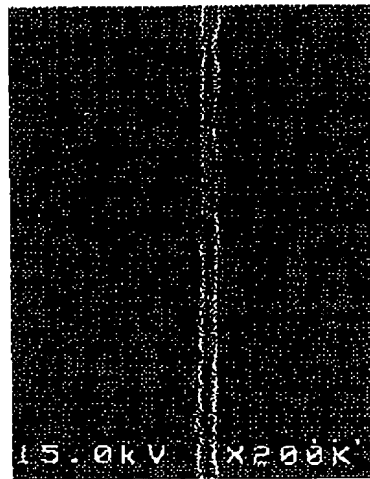
に、この基板用パターン形成方法は、ネガ型パターン形成として主に半導体集積回路のゲートの加工や量子化機能素子の製造等に適用すると極めて有効であり、パターン幅のラフネス生成を低減できることがデバイスの性能向上に大きく寄与できるため、微細化への傾向が顕著なデバイスの製造分野において大いに貢献することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の基板用パターン形成方法の一実施例に係るp-メチルヘプタアセトキシカリックス〔7〕アレーンを用いて形成した微細パターンの走査型電子顕微鏡写真を例示したものである。

【図2】本発明の基板用パターン形成方法の比較例に係るp-メチルヘキサアセトキシカリックス〔6〕アレーンを用いて形成した微細パターンの走査型電子顕微鏡写真を例示したものである。

【図2】




---

フロントページの続き

(72)発明者 落合 幸徳  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 山本 博将  
山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72)発明者 手嶋 隆裕  
山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

Fターム(参考) 2H025 AB16 AC05 AC06 AC07 AD01  
BD01 FA15

BEST AVAILABLE COPY